



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

2513

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 1993年10月19日

出願番号
Application Number: 平成 5年特許願第284287号

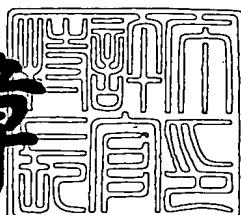
出願人
Applicant(s): 株式会社半導体エネルギー研究所

1994年 8月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

高島

章



出証番号 出証特平06-3038850

【書類名】 特許願
【整理番号】 P002513-01
【提出日】 平成 5年10月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 21/00
【発明の名称】 半導体装置の作製方法
【請求項の数】 3
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】 小沼 利光
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】 菅原 彰
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】 上原 由起子
【特許出願人】
【識別番号】 000153878
【氏名又は名称】 株式会社半導体エネルギー研究所
【代表者】 山崎 舜平
【手数料の表示】
【納付方法】 予納
【予納台帳番号】 002543
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

特平 5-284287

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極または配線を構成する材料の表面に緻密な酸化物層を形成する構成と、

前記材料を所定の形状にパターニングする工程と、

前記材料の露呈した側面にポーラス状の酸化物層を形成する工程と、

該工程において形成された酸化物層と前記材料との間に緻密な酸化物層を形成する工程と、

を有する半導体装置の作製方法。

【請求項 2】 電極または配線を構成する材料の表面に緻密な酸化物層を形成する構成と、

前記材料を所定の形状にパターニングする工程と、

前記材料の露呈した側面にポーラス状の酸化物層を形成する工程と、

該工程において形成された酸化物層と前記材料との間に緻密な酸化物層を形成する工程と、

ポーラス状の酸化物層を除去する工程と、

を有する半導体装置の作製方法。

【請求項 3】 絶縁ゲイト型電界効果半導体装置の作製方法であって、

ゲイト電極の上面に緻密な酸化物層を形成する工程と、

ゲイト電極側面にポーラス状の酸化物層を形成する工程と、

を有する半導体装置の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、絶縁表面を有する基板上に形成された半導体装置に利用できる電極や配線の構造、及びその作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、タンタルやアルミニウムを用いて微細配線を形成する技術が知られている。そして、これら配線の周囲を酸化物で覆い、絶縁化する技術も知られている。これらの技術は、基板上に形成された集積回路等に利用することができる。特に、ガラス基板等の絶縁表面を有する基板上に形成された薄膜トランジスタ(TFT)を集積化した、アクティブマトリックス型の液晶表示装置の配線部分に利用することができる。

【0003】

この技術の一例を図2に示す。図2において、適当な基体21(一般に絶縁体である)上に配線を形成するためのアルミニウム膜22が形成されている。このアルミニウム膜中には、IIIa族の元素であるScやYが添加されている。以下において、単にアルミニウムといった場合、このような不純物が添加されたものも含むものとする。このアルミニウム膜を配線として形成するには、レジストマスク23を用いてアルミニウム膜をエッチングする必要がある。

【0004】

エッチングとしては、等方性のウエットエッチングが通常用いられる。この場合、エッチングされた端部の状態は、図2(B)めつ24に示すようななだらかな形状を有する状態となる。

【0005】

そして、このパターニングされたアルミニウム22の周囲に酸化物層25を形成する。この酸化物層25は、3~10%の酒石酸や硼酸、さらには硝酸が含まれたエチレングルコール溶液中において、100V以上の電圧をアルミニウムに印加することにより形成することができる。この工程は一般に陽極酸化工程と呼ばれる。

【0006】

上記のような陽極酸化工程において形成される酸化物層は、図2(C)の24に示すように、なだらかに形成されたアルミニウム膜の側面に沿って形成される。

【0007】

図2(C)のような形状に配線パターンが形成されることは、配線パターンの

微細化や配線同士のアイソレーションの向上を計る上で好ましいことではない。

【0008】

この問題を解決するには、垂直方向に異方性を有するエッチングを用いることが考えられるが、下地をエチッピングしないようにエッジング条件を微妙に設定する必要があり、工程上の困難が増大する。

【0009】

一方、従来より、TFT（薄膜トランジスタ）として、図4に示すような構造が提案されている。図4に示すのは、緻密なバリア型の陽極酸化物層408とポーラス状の陽極酸化物層409とをゲート電極407の周囲に形成し、この2つの酸化物層の厚さを利用して、オフセットゲート領域413を形成する構成である。

【0010】

緻密な陽極酸化物層は、絶縁性に優れているものの、2000Å以上の厚さに成長させるのは困難であり、また陽極酸化工程において高電圧が必要とされるので、必要とするオフセット長413、414（例えば1μm）を得るためにには適当ではない。

【0011】

一方、ポーラス状の陽極酸化物層409は、低電圧で厚い酸化物層を形成することができるが、耐圧が著しく低く、絶縁物としての特性は低い。図1に示すTFTの構造は、これら緻密な陽極酸化物層とポーラス状の陽極酸化物層の特徴をそれぞれ利用したものである。即ち、オフセットゲート長さを稼ぐために成長が容易なポーラス状の陽極酸化物層409を利用し、ゲート電極の絶縁にために、緻密な陽極酸化物層408を利用し、オフセットゲート領域の形成とゲート電極の絶縁とを両立させたものである。

【0012】

しかしながら、本発明者らの研究によれば、ポーラス状の陽極酸化物層の成長を図1に示すような、ゲート電極の側面方向のみに行うのは困難であり、その成長させる長さもあまり大きくできないことが確認された。

【0013】

この様子を図3に示す。まず、基体31上に厚さ1μmのアルミ膜32を形成する。このアルミ膜中には、後の陽極酸化工程においてアルミの異常成長が発生しないように、0.2wt%のSc(スカンジウム)を含ませてある。

【0014】

そしてフォトトレジストのマスク33を用いてパターニングを行うことによって、図3(B)に示すような状態を得る。つぎに、3~20%のクエン酸、ショウ酸、磷酸、クロム酸、または硫酸の水溶液を用いて、ポーラス状の陽極酸化物層34を露呈したゲート電極32の側面に形成する。この際、10~30V程度の低印加電圧で、陽極酸化物層を成長させることができる。

【0015】

しかしながら、図3(C)の35に示すように、マスク33が存在しているゲート電極32の上面側からも酸化が進行し、この部分においても酸化物層の成長が見られることが判明した。そして、この35で示される上部からの酸化が進行すると、34で示される側面からの酸化物層の成長が阻害されてしまうことが判明した。

【0016】

即ち、35で示される上部からの陽極酸化が進行すると、34で示される陽極酸化の進行が著しく低下、あるいはほとんど止まってしまうことが判明した。

【0017】

また、このマスク33の界面付近から進行する35で示される陽極酸化は、制御不能なものであり、大きなバラツキでもって発生してしまう。そのため34で示される側面方向の陽極酸化物層の厚さもバラツキの大きなものになってしまうことが確認されている。

【0018】

図3(C)に示すような状態で陽極酸化工程が進行してしまうのは、マスク33とアルミ膜32との密着性の悪さが原因と考えられる。

【0019】

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、配線等の微細パターンを形成する際に、パターン側面を垂直に形成

する技術を提供することを目的とする。また、電極の側面にポーラス状の陽極酸化物層を形成せんとする場合において、上面からの陽極酸化が進行しないような構造、およびその作製方法を提供することを目的とする。

【0020】

本発明によって提供される基本的な作製工程を図1に示す。図1において11が基体であり、例えば図4でいうと、珪素半導体薄膜上に形成されたゲイト絶縁膜402である。まずこの基体上面に陽極酸化可能な材料である、アルミニウム、タンタル、チタン、または珪素等を12として成膜する。そして、陽極酸化工程において、緻密な酸化物層13を薄く形成する。

【0021】

例えば12としてアルミニュームを用いた場合には、この緻密な酸化物層13を形成する工程は、3～10%の酒石液または硼酸または硝酸が含まれたエチレンジルコール溶液中でアルミニューム12に通電(10～30V程度)することによって、100～1000Å例えば200Å程度の厚さに緻密な酸化物層13を形成する。

【0022】

この工程においては、印加する電圧と陽極酸化時間とを調節することによって、形成される酸化物層の厚さを制御することができる。

【0023】

つぎに、フォトレジストやポリイミド等の適当なマスク14を形成する。そして、3～20%のクエン酸、ショウ酸、磷酸、クロム酸、さらには硫酸等の酸性水溶液中で、10～30Vの電圧を印加し、ポーラス状の酸化物層15を形成する。この工程においては、バリアとして機能する緻密な酸化物層13の作用で、上側からの酸化が全く進行しないので、必要とする厚さでポーラス状の酸化物層15を形成することができる。

【0024】

さらに前述の緻密な酸化物層の形成と同様な工程によって、緻密な酸化物層16を2000Åの厚さに形成する。この工程においては、ポーラス状の酸化物層15とアルミニューム12との間において緻密な酸化物層16が形成される。

【0025】

後は、マスク14と緻密な酸化物層13を取り除くことによって、基本的な工程が終了する。この際、緻密な酸化物層13は薄いので、バッファ弗酸等のエッチャントで除去することができる。また、ポーラス状の酸化物層15は、リン酸系のエッチャントで選択的に除去することができる。

【0026】

こうして、18の部分が垂直にかたちよく形成された配線パターンや電極パターンを形成することができる。

【0027】

なお、ポーラス状の酸化物層15を利用するのであれば、そのまま残存させればよい。

【0028】

【実施例】

【実施例1】

本実施例は、陽極酸化可能な材料を用いた微細配線に関する。図1に本実施例の概略の作製工程を示す。本実施例では配線材料として、アルミニュームを主成分とした例を示す。アルミニューム以外の材料としては、タンタル、チタン、珪素、さらにはこれらの混合材料やこれらの材料を主成分とする材料を利用することができる。

【0029】

本実施例は、図1(D)の18で示すような、端部が垂直に形成され、その周囲に緻密で耐圧性に優れた酸化物層16が形成されたアルミニュームの配線12に関する。

【0030】

まず、適当な基体11(一般には絶縁膜や絶縁材料である)上に配線を形成する材料となるアウミニウムの膜12を2μmの厚さに形成する。このアルミニウムの厚さは、必要とする厚さに形成すればよく、特に限定されるものではない。また、アルミニウム中にはSc(スカンジウム)を0.2wt%添加したもの要用いる。これは、後の陽極酸化工程において、アルミニウムの異常成長(ヒロッ

ク) が起こらないようにするためである。また、高温でのアルミの異常成長防止用には Sc 以外の添加物 (例えば Y) を用いてもよい。

【0031】

そして 3 % の酒石酸を含んだエチレングルコール溶液中において 10 ~ 30 V の電圧を印加し、200 Å 程度の緻密な酸化物層 13 を形成する。そして、パターニングのためのレジストマスク 14 を用いて、アルミニウム膜 12 とその上の酸化物層 13 を所定のパターンに加工する。この際、酸化物層 13 は薄いので、容易にエッティングすることができる。

【0032】

上記パターニングを等方性のエッティングで行った場合、17 で示されるようになだらかな形状にアルミニウム膜の端部が形成されてしまう。また、酸化物層 13 とアルミニウム膜 12 とのエッティング速度の違いによって、17 に示すような形状にエッティングが進行してしまう。

【0033】

そして、10 % のショウ酸水溶液中において 10 ~ 30 V の電圧をアルミニウム電極 12 に印加し、陽極酸化を行う。この工程で、図 1 (C) の 15 で示される如く、ポーラス状 (多孔質) の酸化物が内部方向に成長する。この成長は、溶液に接した面だけから進行するもので、その成長距離も任意に制御することができる。

【0034】

そして、その成長距離がある程度あれば、その成長端部はほぼ垂直になることが確かめられている。一方、緻密な酸化物層の形成においては、酸化の状況が出発状態の形状に沿って進行することが確かめられている。

【0035】

本実施例においては、アルミニウム膜 12 の厚さを 2 μm とし、酸化物層 15 の成長距離を 5000 Å としてが、その成長先端分は、ほぼ垂直になっていることが電子顕微鏡写真で確認されている。

【0036】

さらに、3 % の酒石酸を含んだエチレングルコール溶液中において、150 V

の電圧を印加することによって、2000Å厚の緻密な陽極酸化物層16を形成する。この酸化物層16は、アルミ配線12を取り囲むように、均一に成長する。この酸化物層16は、ポーラス状の酸化物層15とアルミニウムの配線12との界面部分からアルミニウムの配線12の内部に向かって成長する。

【0037】

そして、レジストマクス14を取り除き、さらに酸化物層13をバッファ弗酸で取り除く。この酸化物層13は薄いので、容易に選択的に取り除くことができる。

【0038】

つぎに、ポーラス状の酸化物層15を磷酸系のエッチャントである H_3PO_4 でエッティングする。この際、緻密な酸化物層16が形成されているので、アルミニウムの配線12は全くエッティングされず、選択的に酸化物層15のみを取り除くことができる。

【0039】

こうして、図1 (D) に示すような周囲が緻密で耐圧の高い酸化物層16で覆われたアルミニウムの配線12を得ることができる。

【0040】

この図1 (D) に示す構造においては、17に示すように、配線部分12の側面が垂直に形成されたものとすることができる。従って、配線の微細化を果たす上で有效地に利用することができる。

【0041】

〔実施例2〕

本実施例は、TFTのゲート電極の構造に本発明を利用した構成に関する。図5に本実施例を示す。本実施例で示すTFTは、図5 (E) に示すように、低濃度の不純物領域511と512、さらには高濃度の不純物領域510と513とを有した構造を有し、さらにゲート電極周囲の陽極酸化物層508の厚さで決定されるオフセットゲート領域を有している。

【0042】

まず、基板 (コーニング7059、300mm×400mmもしくは100m

$m \times 100 mm$) 501 上に下地酸化膜 502 として厚さ $1000 \sim 3000 \text{ \AA}$ の酸化珪素膜を形成した。この酸化膜の形成方法としては、酸素雰囲気中でのスパッタ法を使用した。しかし、より量産性を高めるには、TEOSをプラズマCVD法で分解・堆積した膜を用いてもよい。

【0043】

その後、プラズマCVD法やLPCVD法によって非晶質珪素膜を $300 \sim 500 \text{ \AA}$ 、好ましくは $500 \sim 1000 \text{ \AA}$ 堆積し、これを、 $550 \sim 600^\circ\text{C}$ の還元雰囲気に 24 時間放置して、結晶化せしめた。この工程は、レーザー照射によっておこなってもよい。そして、このようにして結晶化させた珪素膜をパターニングして島状領域 503 を形成した。さらに、この上にスパッタ法によって厚さ $700 \sim 1500 \text{ \AA}$ の酸化珪素膜 504 を形成した。

【0044】

その後、厚さ $1000 \text{ \AA} \sim 3 \mu\text{m}$ (ここでは 6000 \AA) のアルミニウム (1 wt% の Si、もしくは $0.1 \sim 0.3 \text{ wt\%}$ の Sc (スカンジウム) を含む) 膜を電子ビーム蒸着法もしくはスパッタ法によって形成した。

【0045】

そして、フォトレジスト 506 の形成前に、陽極酸化法によって厚さ $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ (ここでは 200 \AA) の酸化アルミニウム膜 (陽極酸化物層) 500 を形成する。この工程は、3% の酒石酸を含むエチレングルコール溶液中において $10 \sim 30 \text{ V}$ の電圧を印加することによって行われる。この酸化物層は、緻密でこの上に形成されるフォトレジスト 506 との密着性が良く、また、フォトレジストからの電流のリークを抑制することになるので、後の陽極酸化工程において、多孔質陽極酸化物を側面のみに形成するうえで極めて有効である。

【0046】

そして、フォトレジスト 506 (例えば、東京応化製、OFP800/30 cP) をスピニコート法によって形成した。その後、フォトレジストとアルミニウム膜をパターニングして、ゲート電極 505、マスク膜 506 とした。(図 5 (A))

【0047】

さらにこれに電解液中で電流を通じて陽極酸化し、厚さ3000~6000Å、例えば、厚さ5000Åの陽極酸化物507を形成した。陽極酸化は、3~20%のクエン酸もしくはショウ酸、磷酸、クロム酸、硫酸等の酸性水溶液を用いておこない、10~30Vの一定電流をゲイト電極に印加すればよい。本実施例ではシュウ酸溶液(30℃)中で電圧を10Vとし、20~40分、陽極酸化した。陽極酸化物の厚さは陽極酸化時間によって制御した。(図5(B))

【0048】

上記の工程は、緻密な酸化物層500が形成されているおかげで、図5に示すように横方向のみに進行し、またその厚さも必要とするだけ得ることができる。

【0049】

次に、マスクを除去し、再び電解溶液中において、ゲイト電極に電流を印加した。今回は、3~10%の酒石液、硼酸、硝酸が含まれたエチレングルコール溶液を用いた。溶液の温度は10℃前後の室温より低い方が良好な酸化膜が得られた。このため、ゲイト電極の上面および側面にバリヤ型の陽極酸化物508が形成された。陽極酸化物508の厚さは印加電圧に比例し、印加電圧が150Vで2000Åの陽極酸化物が形成された。陽極酸化物508の厚さは必要とされるオフセット、オーバーラップの大きさによって決定したが、3000Å以上の厚さの陽極酸化物を得るには250V以上の高電圧が必要であり、TFTの特性に悪影響を及ぼすので3000Å以下の厚さとすることが好ましい。本実施例では80~150Vまで上昇させ、必要とする陽極酸化膜508の厚さによって電圧を選択した。(図5(C))

【0050】

その後、ドライエッチング法によって酸化珪素膜504をエッチングした。このエッチングにおいては、等方性エッチングのプラズマモードでも、あるいは異方性エッチングの反応性イオンエッチングモードでもよい。ただし、珪素と酸化珪素の選択比を十分に大きくすることによって、活性層を深くエッチングしないようにすることが重要である。例えば、エッチングガスとしてCF₄を使用すれば陽極酸化物はエッチングされず、酸化珪素膜504のみがエッチングされる。また、多孔質陽極酸化物507の下の酸化珪素膜504'はエッチングされずに

残した。（図5（D））

【0051】

その後、磷酸、酢酸、硝酸の混酸を用いて陽極酸化物507をエッティングした。このエッティングでは陽極酸化物507のみがエッティングされ、エッティングレートは約600Å／分であった。その下のゲイト絶縁膜504'はそのまま残存した。そして、イオンドーピング法によって、TFTの活性層503に、ゲイト電極部（すなわちゲイト電極とその周囲の陽極酸化膜）およびゲイト絶縁膜をマスクとして自己整合的に不純物を注入し、低抵抗不純物領域（ソース／ドレイン領域）510、513、高抵抗不純物領域511、512を形成した。ドーピングガスとしてはフォスфин（PH₃）を用いたため、N型の不純物領域となった。P型の不純物領域を形成するにはジボラン（B₂H₆）をドーピングガスとして用いればよい。ドーズ量は $5 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、加速エネルギーは10～30keVとした。その後、KrFエキシマーレーザー（波長248nm、パルス幅20nsec）を照射して、活性層中に導入された不純物イオンの活性化をおこなった。

【0052】

SIMS（二次イオン質量分析法）の結果によると、領域510、513の不純物濃度は $1 \times 10^{20} \sim 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、領域511、512では $1 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。ドーズ量換算では、前者は $5 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、後者は $2 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ であった。この違いはゲイト絶縁膜504'の有無によってもたらされたのであって、一般的には、低抵抗不純物領域の不純物濃度は、高抵抗不純物領域のものより0.5～3桁大きくなる。

（図5（E））

【0053】

最後に、全面に層間絶縁物514として、CVD法によって酸化珪素膜を厚さ3000Å形成した。そして、TFTのソース／ドレインにコンタクトホールを形成し、アルミニウム配線・電極515、516を形成した。さらに200～400°Cで水素アニールをおこなった。以上によって、TFTが完成された。（図5（F））

【0054】

【効果】

陽極酸化工程において、酸化物層を形成せんとする材料の上面に薄く緻密な酸化物層を形成し、しかる後にポーラス状の酸化物層をこの材料の側面に形成することによって、このポーラス状の酸化物層を制御性良く形成することができる。また、このポーラス状の酸化物層の形成に引き続いて、緻密な酸化物層を形成し、ポーラス状の酸化物層を取り除くことで、緻密な酸化物層で覆われ、側面が垂直に形成された配線や電極を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】 本発明を利用した配線の作製工程を示す。
- 【図2】 従来の例を示す。
- 【図3】 従来の例を示す。
- 【図4】 TFTの構造を示す。
- 【図5】 実施例のTFTの作製工程を示す。

【符号の説明】

- 1 1 基体
- 1 2 アルミニウム
- 1 3 紹密な酸化物層
- 1 4 レジストマスク
- 1 5 ポーラス状の酸化物層
- 1 6 紹密な酸化物層
- 2 1 基体
- 2 2 アルミニウム
- 2 3 レジストマスク
- 2 5 酸化物層
- 3 1 基体
- 3 2 アルミニウム
- 3 3 レジストマスク
- 3 4 酸化物層

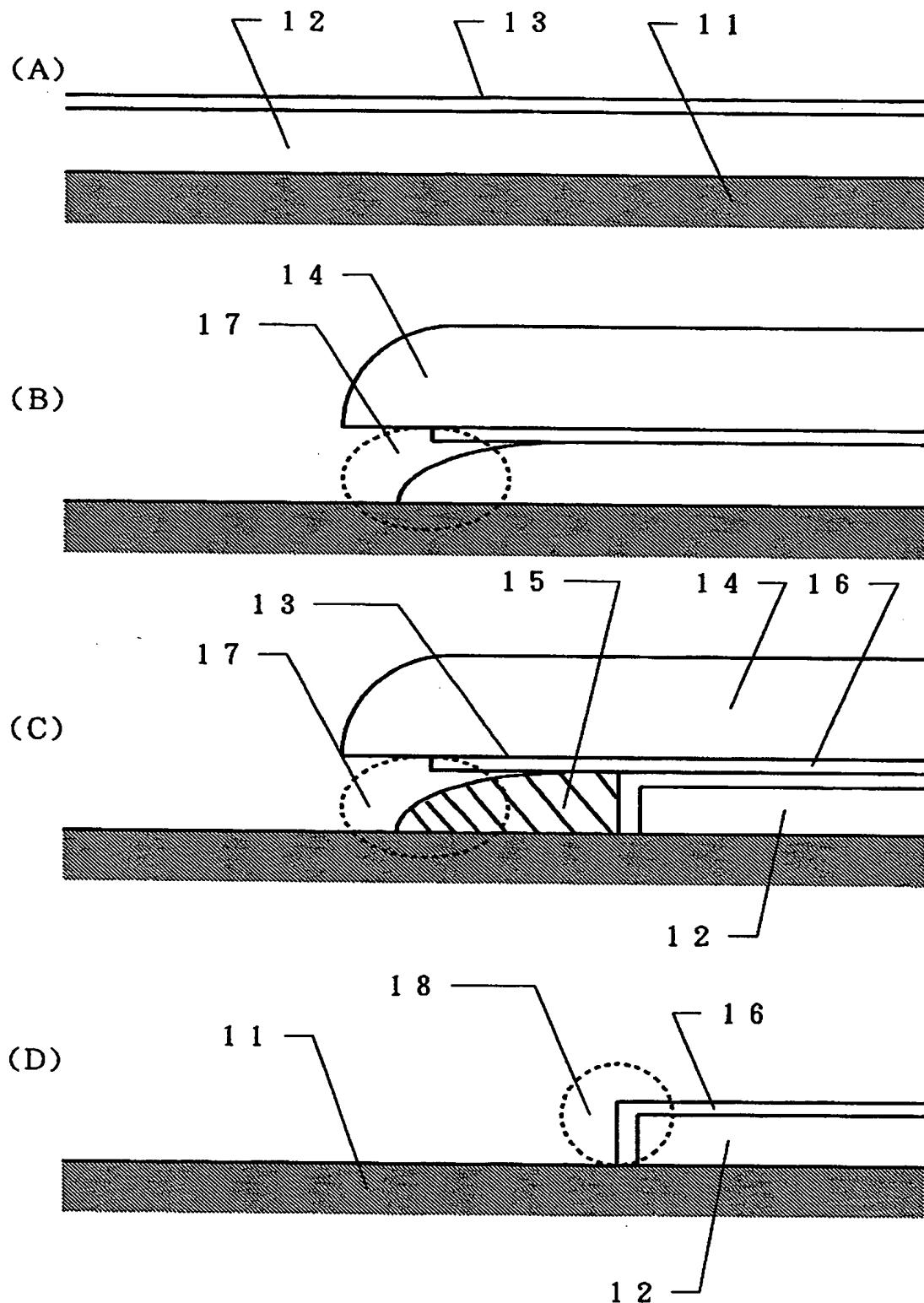
特平 5-284287

35 . . . 酸化物層

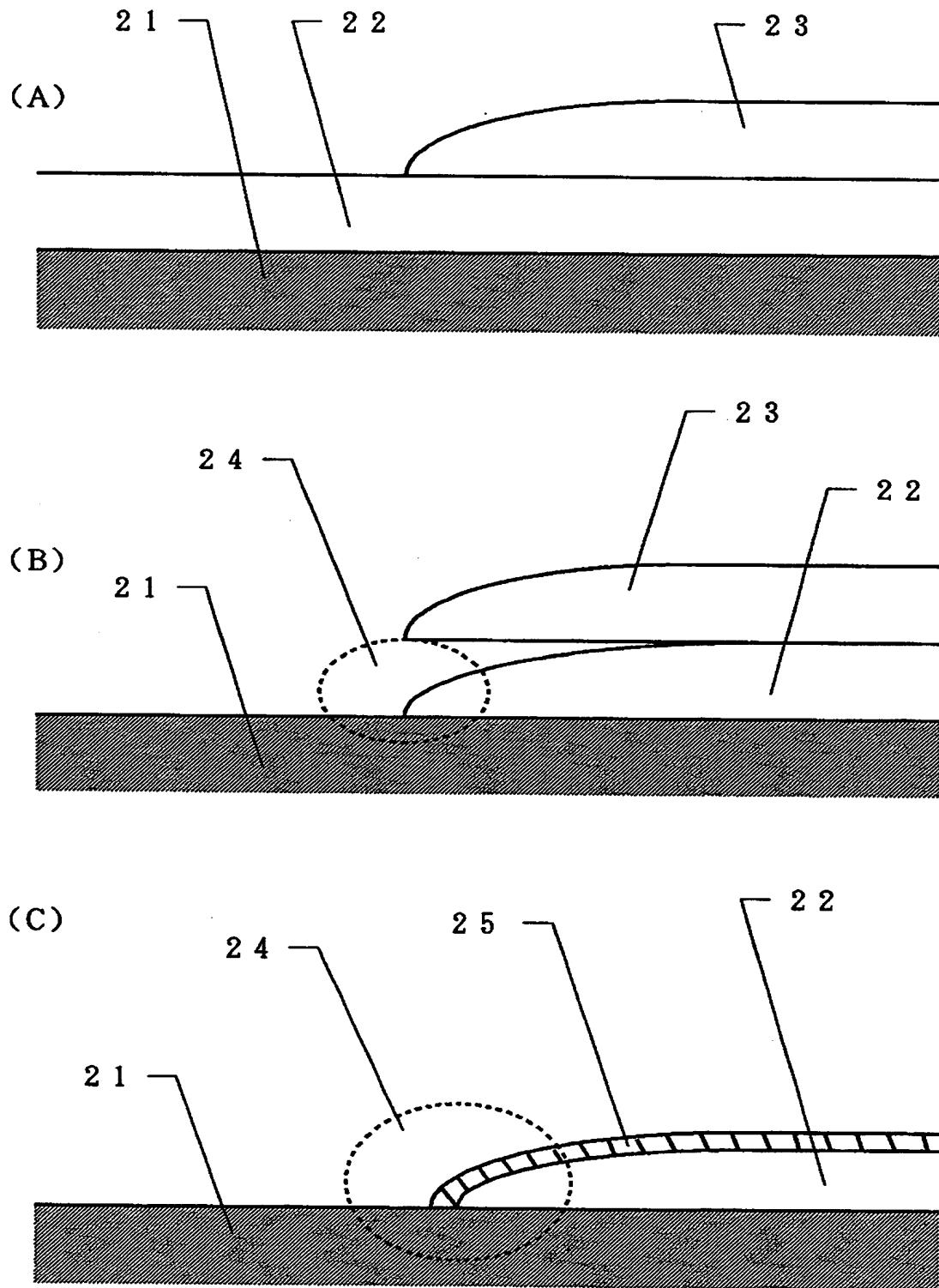
【書類名】

図面

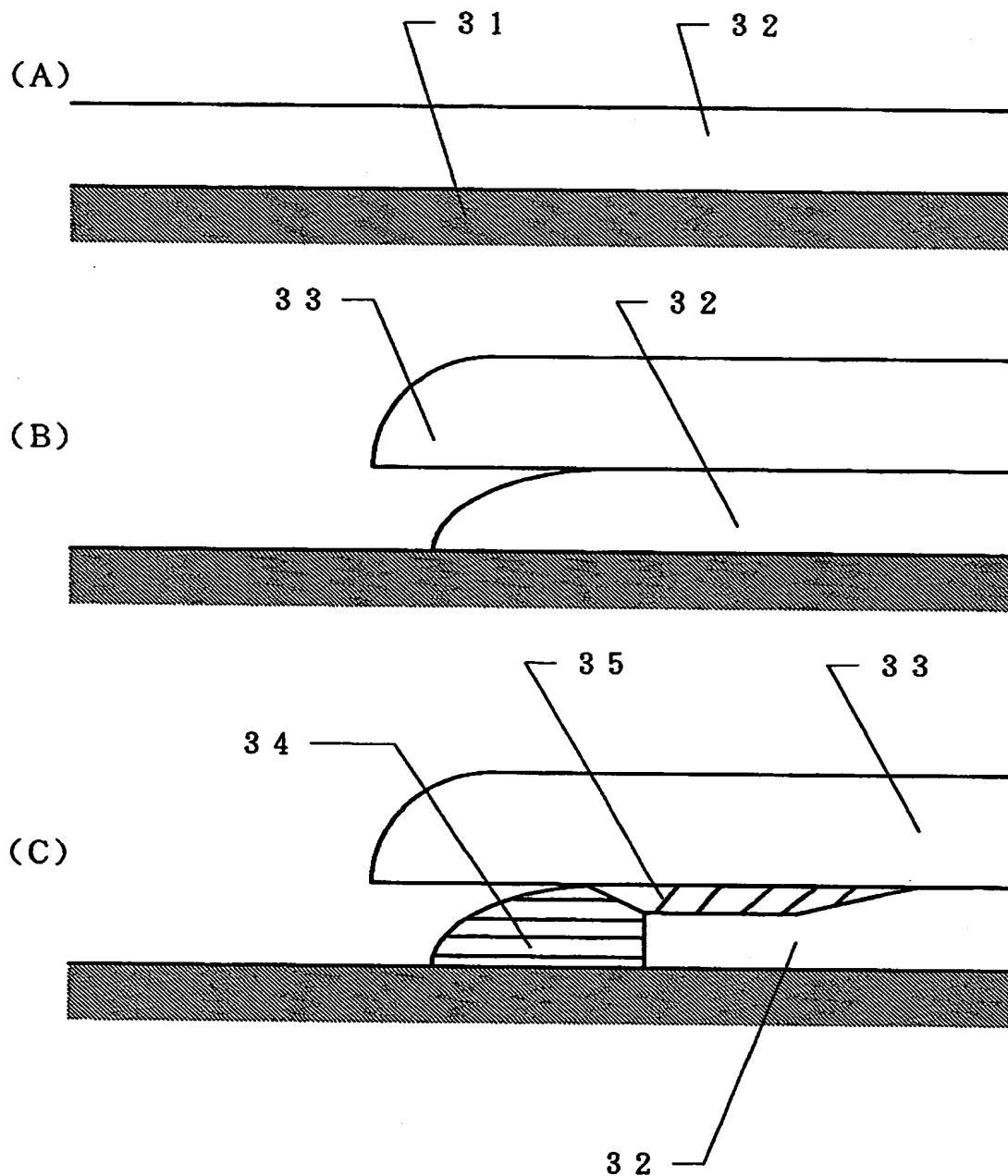
【図 1】



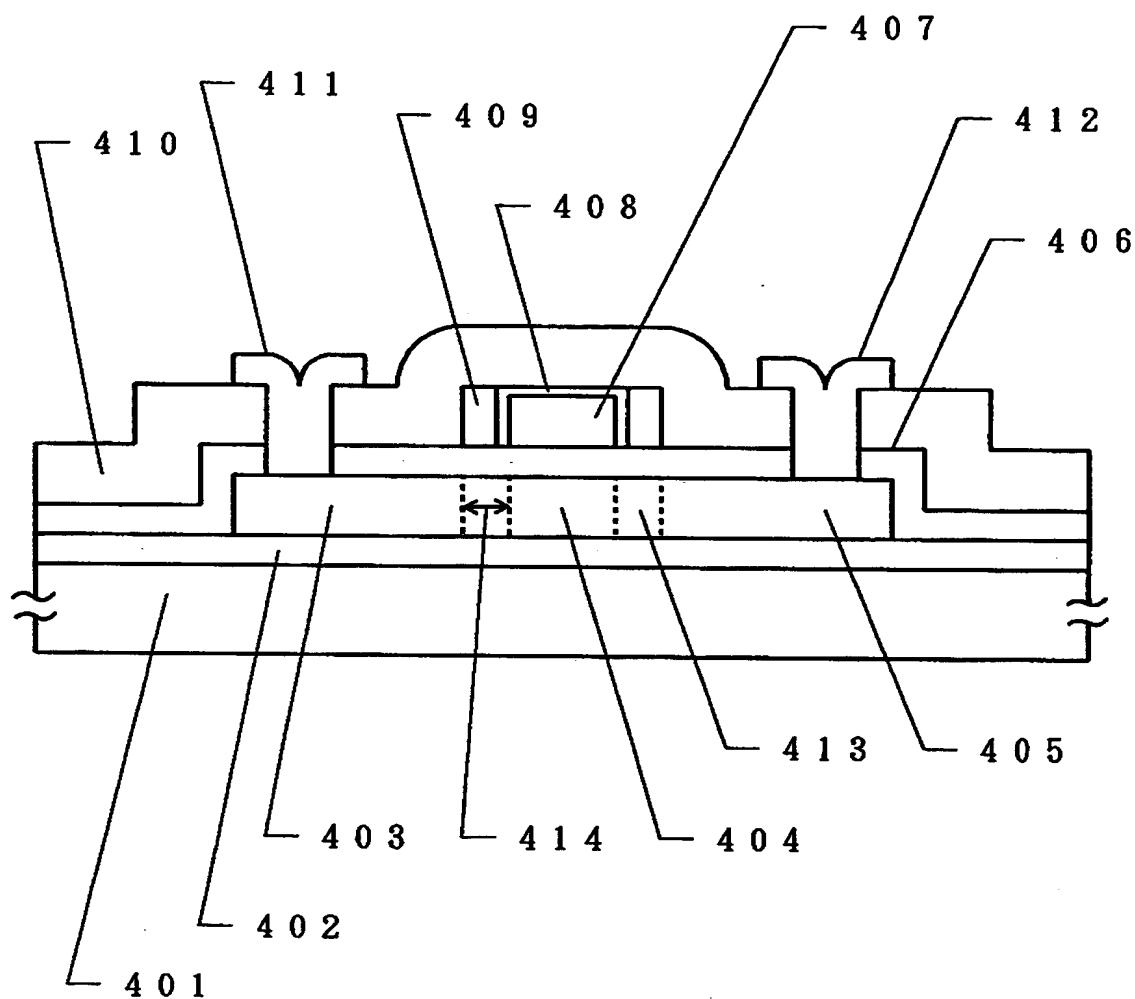
【図2】



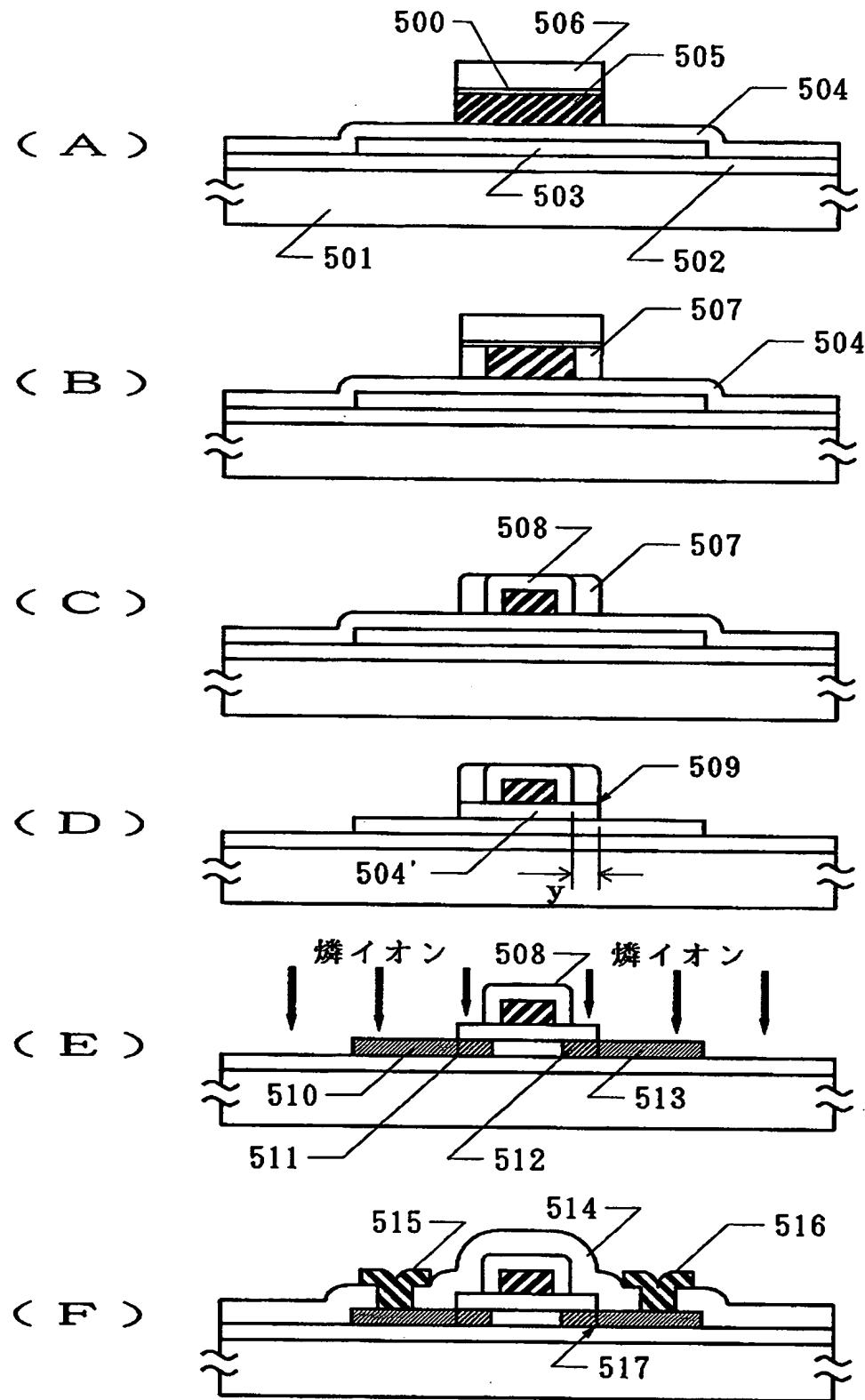
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 微細な電極や配線を再現性良く形成する。また、電極や配線の側面に酸化物層を再現性良く形成する。

【構成】 電極や配線を構成するアルミニウム膜12をレジストマスク14によってパターニングする前に、緻密な酸化物層13を陽極酸化工程によって形成する。その後パターニングを行い、露呈したアルミ膜の側面にポーラス状の酸化物層15を形成する。さらに緻密な酸化物層16を形成する。そして、レジストマスク14と酸化物層16と15とを取り除くことで、側面が垂直に形成され、周囲が緻密な酸化物層16で覆われたアルミ電極、あるいはアルミ配線12を得ることができる。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ

【訂正書類】 特許願

〈認定情報・付加情報〉

【特許出願人】 申請人

【識別番号】 000153878

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷398番地

【氏名又は名称】 株式会社半導体エネルギー研究所

出願人履歴情報

識別番号 [000153878]

1. 変更年月日 1990年 8月17日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県厚木市長谷398番地

氏 名 株式会社半導体エネルギー研究所